



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 787412

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 04.01.79 (21) 2707805/23-04

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № —

С 07 F 9/14

(23) Приоритет —

Опубликовано 15.12.80. Бюллетень № 46

(53) УДК 547.26

Дата опубликования описания 18.12.80

'118.07
(088.8)

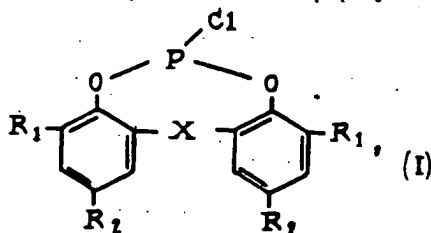
(72) Авторы
изобретения

П. В. Вершинин, Ю. П. Вершинин, П. А. Кирпичников,
Н. А. Мукменева, В. Х. Кадырова и В. В. Поздnev

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АРИЛХЛОРОФОСФИТОВ

Изобретение относится к химии фосфорорганических соединений, а именно к новому способу получения циклических арилхлорфосфитов общей формулы



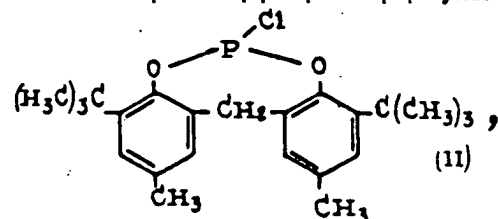
где R_1 и R_2 — водород, алкил C_1-C_4 , галоген, α -метилциклогексил или α -метилбензил;

X — метиден, сера, 2-трихлорэтилен или хлорбензилден;

которые могут быть использованы для синтеза соответствующих циклических эфиров фосфористой кислоты, являющихся эффективными стабилизаторами полимерных материалов.

Известен способ получения циклического арилхлорфосфита с пятичленным циклом — пирокатехин-хлорфосфита — путем взаимодействия пирокатехина с треххлористым фосфором в присутствии каталитических количеств гетероциклических оснований, например пиридина, при $60-80^\circ\text{C}$. Целевой продукт выделяют с выходом 91-95% [1].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемым результатам к изобретению является способ получения циклического арилхлорфосфита формулы



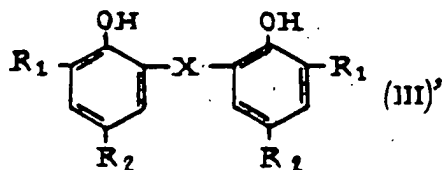
который включает получение бисфенола-та натрия взаимодействием тонкодисперсного порошка металлического натрия с бисфенолом — 2,2'-метилденбис-(4-метил-

-6-трет.-бутилфенолом) в среде толуола и взаимодействие бисфенолята натрия с треххлористым фосфором в среде бензола в течение 60 ч с образованием восьмичленного циклического хлорангидрида фосфористой кислоты формулы [2].

Недостатком известного способа является то, что он трудоемок, так как представляет собой двухстадийный процесс, требует длительного времени проведения реакции.

Цель изобретения - упрощение процесса.

Поставленная цель достигается способом получения циклических арилхлорфосфитов формулы I, заключающимся в том, что соединение общей формулы



где R_1 , R_2 и X имеют вышеуказанные значения, подвергают взаимодействию с треххлористым фосфором при мольном соотношении реагентов 1:1,05-1,3 в среде органического растворителя при 80-175°C.

Предложенный способ позволяет упростить процесс получения циклических арилхлорфосфитов за счет использования более доступного исходного производного бисфенола формулы III и проведения процесса в одну стадию, а также сократить время проведения процесса до 3-5 ч.

Кроме того, использование избыточного от стехиометрического соотношения количества треххлористого фосфора позволяет повысить выход целевого продукта до 98-100%.

В качестве органического растворителя используют хлортолуол, хлорбензол, дихлорбензол, изопропилбензол или ксилол в количестве 20-80% от веса бисфенола, предпочтительно 40-50%.

Температуру реакционной смеси в процессе синтеза регулируют таким образом, чтобы за 45-60 мин с начала синтеза она достигла 75-80°C, а затем температуру повышают со скоростью 15-30°C/ч до температуры флегмирования растворителя. В некоторых случаях ввод треххлористого фосфора рационально осуществлять уже при 75-80°C. Конечная температура реакционной смеси в зависимости от структуры исходного 2,2'-бисфенола и растворителя достигает 140-175°C. Для пол-

ного завершения процесса реакционную смесь выдерживают при указанной повышенной температуре не менее 60 мин.

Для улавливания треххлористого фосфора, уносимого абгазным хлористым водородом, к системе подсоединяют ловушку, имеющую температуру не менее -15°C.

Синтезированные циклические хлорфосфиты представлены в таблице.

Структура синтезированных соединений доказана ИК-спектроскопией, элементным анализом, определением молекулярных весов, а также с помощью ряда химических реакций.

В ИК-спектрах циклических хлорангидридов отсутствуют полосы поглощения в области 3350-3640 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям OH-групп бисфенолов, что с одной стороны свидетельствует об участии обеих гидроксильных групп в реакции фосфорилирования, а с другой - характеризует чистоту продукта, присутствует полоса поглощения в области 450 см^{-1} , характерная для связи P-Cl.

Найденные значения элементного анализа и определения молекулярных весов соответствуют вычисленным значениям (см. таблицу).

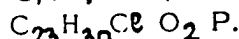
При обработке циклических хлорангидридов некоторыми реагентами (спирты, фенолы) получены соответствующие циклические эфиры, характеристики которых совпали с литературными данными.

Пример 1. Получение 2,2'-метиленис(4-метил-6-трет.-бутилфенил) хлорфосфита (соединение 1).

В реактор, снабженный обратным холодильником, соединенным с ловушкой, охлаждаемой смесью сухого льда с ацетоном и системой поглощения кислых паров, мешалкой, капельной воронкой, термометром, вносят 102,2 г (0,3 г-моль) 2,2'-метиленбис-(4-метил-6-трет.-бутилфенола) приливают 45 мл смеси орто- и параклортолуолов и 45,4 г (0,33 г-моль) треххлористого фосфора. При перемешивании повышают температуру реакционной смеси до 80°C за 1 ч, а затем со скоростью 25-30°C/ч до 175°C. Выдерживают 1 ч при слабом токе флегмы. Из ловушки отбирают 4,2 г треххлористого фосфора и используют на последующих операциях синтеза, а в системе поглощения абгазов извлекают 79,6 г 27,5%-ной соляной кислоты. В кислоте отсутствует фосфор.

Реакционную массу охлаждают при одновременном продувании азотом до 100°C и в нее вводят при перемешивании 100-120 мл гептана. При достижении 26-30°C наступает кристаллизация. Кристаллы отфильтровывают, промывают 50 мл гептана, сушат до постоянного веса и получают хлорфосфит с выходом 103,2 г (85% с т. пл. 160-162°C).

Найдено %: С 68,01; Н 7,58;
Сl 8,75; Р 7,53.



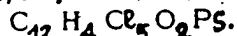
Вычислено %: С 68,14; Н 7,42;
Сl 8,77; Р 7,66.

Маточник отпаривают во вращающемся испарителе до температуры бани 175°C/5 мм рт. ст., получают 18 г плава, содержание, %: Сl-8,6; Р - 7,8. Температура плавления 152°C, после перекристаллизации - 160-161°C. Суммарный выход 98,3%.

Пример 2. Получение 2,2'-тиобис(4,6-дихлорфенил) хлорфосфита (соединение 2).

Суспензию 71,3 г (0,2 г-моль) 2,2'-тиобис(4,6-дихлорфенола) и 28,8 г (0,21 г-моль) треххлористого фосфора в 50 мл парадихлорбензола нагревают, выдерживают и охлаждают в условиях примера 1, прибавляют 80 мл четыреххлористого углерода, охлаждают до 0°C, фильтруют выпавшие кристаллы, промывают 50 мл четыреххлористого углерода, сушат в условиях примера 1 до постоянного веса и получают 75,6 г (90% 2,2'-тиобис(4,6-дихлорфенил) хлорфосфита - белого кристаллического порошка с т. пл. 204°C.

Найдено, %: С 34,63; Н 1,11; Сl 42,99; Р 7,60, 57,52.



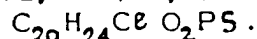
Вычислено, %: С 34,24; Н 0,95;
Сl 42,21; Р 7,37; 57,60.

Пример 3. Получение 2,2'-тиобис(4-трет.-бутилфенил) хлорфосфита (соединение 3).

К 66 г (0,2 г-моль) 2,2'-тиобис(4-трет.-бутилфенола) приливают 30 мл хлорбензола, нагревают до 80°C и прикапывают 27,5 г (0,2 г-моль) треххлористого фосфора в течение 1 ч. К концу прикапывания температуру реакционной смеси повышают до 120°C. Через 1 ч температуру поднимают до 140°C и при этих условиях завершают реакцию в течение 1 ч. Растворитель отгоняют и получают 66,8 (84,5) слегка окрашенного

в солонный цвет плава, истирающего-ся в белый порошок с т. пл. 113°C.

Найдено, %: С 60,00; Н 6,37; Сl 8,71; Р 7,31; 58,51.

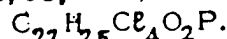


Вычислено, %: С 60,84; Н 6,08;
Сl 8,99; Р 7,86; 58,11.

Пример 4. Получение 2,2'-2-трихлорэтилиденбис(4-трет.-бутилфенил) хлорфосфита (соединение 4).

Суспензию 86 г (0,2 г-моль) 2,2'-2-трихлорэтилиденбис-(4-трет.-бутилфенола) и 28,88 г (0,21 г-моль) треххлористого фосфора в 40 мл изопропилбензола нагревают по примеру 1 до 160°C, выдерживают при этой температуре 1 ч и затем отгоняют растворитель. Получают с выходом 98%-ный белый кристаллический порошок с т. пл. 157°C.

Найдено, %: С 53,51; Н 6,20; Сl 28,40; Р 6,13.

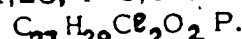


Вычислено, %: С 53,44; Н 5,06;
Сl 28,74; Р 6,27.

Пример 5. Получение 2,2'-орто-хлорбензилиден-бис(4-трет.-бутилфенил)-хлорфосфита (соединение 5).

Суспензию 84,5 г (0,2 г-моль) 2,2'-орто-хлорбензилиден-бис-(4-трет.-бутилфенола) и 28,88 г (0,21 г-моль) треххлористого фосфора в 50 мл изопропилбензола нагревают по примеру 1 до 160°C, выдерживают при этой температуре 1 ч и получают 95 г (97,5%) белого кристаллического порошка с т. пл. 163°C.

Найдено, %: С 66,70; Н 5,65; Сl 14,23; Р 6,68.



Вычислено, %: С 66,53; Н 5,95;
Сl 14,58; Р 6,57.

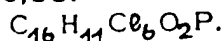
Пример 6. Получение 2,2'-2-трихлорэтилиден-бис(4-метил-6-хлорфенил)-хлорфосфита (соединение 6).

41,46 г (0,1 г-моль) 2-трихлорэтилиденбис(4-метил-6-хлорфенола) помещают в колбу ротормного испарителя, приливают раствор 16,5 г (0,13 г-моль) треххлористого фосфора в 8 мл смеси орто- и параклортолуолов.

Ротормный испаритель, соединенный через холодильник с приемником и ловушкой, охлажденной рассолом до -15°C, подключен к водоструйному насосу (вакуум 740-745 мм рт. ст.). При вращении колбы суспензию нагревают 45 мин до 80°C, затем в течение 2 ч температуру бани повышают до 170°C для за-

вершения реакции. В системе создают вакуум 4–5 мм рт. ст. и выдерживают 15 мин при температуре бани 175°C. Из приемника и ловушки извлекают 5 г растворителя, а в колбе испарителя остается светло-желтый плав, 48 г (выход 100%).

Найдено, %: С 39,47; Н 2,01; Сl 44,1; Р 6,13.



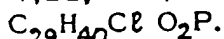
Вычислено, %: С 40,08; Н 2,29;

Сl 44,46; Р 6,47.

Пример 7. Получение 2,2'-метилбенбис (4-метил-6- α -метил-циклогексилфенил) хлорфосфита (соединение 7).

Смесь 21 г (0,05 г-моль) 2,2'-метилбенбис (4-метил-6- α -метил-циклогексилфенола) и 11 мл изопропилбензола нагревают до 80°C и прикапывают к суспензии 8,93 г (0,065 г-моль) треххлористого фосфора. После прикапывания температуру реакционной смеси поднимают в течение каждого часа на 25–30°C, доводят до 155°C и выдерживают при этой температуре 2,5 ч. Отгоняют в вакууме растворитель, остаток заливают 13 мл гептана, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из октана. Получают 19,4 г (80%) хлорфосфита с $T_{пл}$ 143–145°C.

Найдено, %: С 71,30; Н 7,43; Сl 7,11; Р 6,00.



Вычислено, %: С 71,67; Н 7,82;

Сl 7,31; Р 6,38.

Пример 8. Получение 2,2'-тиобис (4-метил-6-третбутилфенил)-хлорфосфита.

Смесь 89,6 г (0,25 г-моль) 2,2'-тиобис (4-метил-6-трет-бутилфенола), 36,1 г (0,263 г-моль) треххлористого фосфора и 40 мл сухого θ -ксилола нагревают в условиях примера 1 до 166°C, выдерживают 1,5 ч, охлаждают под током азота до 100°C, приливают 50 мл гептана, охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают 50–70 мл охлажденного гептана, сушат, получают 90 г (85%) белого кристаллического порошка с $T_{пл}$ 168–170°C. Из маточника после упарки растворителей и кристаллизации из гептана выделяют дополнительно 11 г хлорангидрида. Общий выход 95,2%.

Найдено, %: С 62,4; Н 6,71; Сl 8,36; Р 7,33; S 7,52.



Вычислено, %: С 62,3; Н 6,61;

Сl 8,37; Р 7,32; S 7,56.

Пример 9. Получение 2,2'-тиобис (4-метил-6- α -метилбензилфенил) хлорфосфита.

Смесь 45,26 г (0,1 г-моль) 2,2'-тиобис (4-метил-6- α -метилбензилфенола), 14,45 г (0,105 г-моль) треххлористого фосфора в 25 мл ксилола нагревают в условиях примера 1 до 165°C, выдерживают 1,5 ч, далее поступают, как указано в примере 8. Получают 47 г (90,5%) порошка хлорангидрида ($T_{пл}$ 46°C).

Найдено, %: С 57,2; Н 6,62; Сl 7,8; Р 6,80; S 7,02.

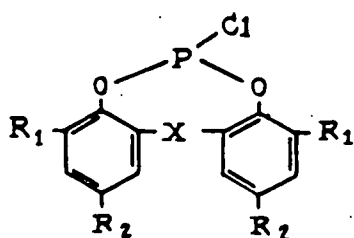


Вычислено, %: С 57,1; Н 6,6; Сl 7,8; Р 6,82; S 7,03.

Соединения по примерам	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %					
			C	H	Cl	P		S	C	H	Cl	P	S
1	98,3	160	68,01	7,58	8,75	7,53	-	C ₂₃ H ₃₀ ClO ₂ P	68,14	7,42	8,77	7,66	-
2	90	204	34,63	1,11	42,98	7,60	7,52	C ₄₂ H ₄ Cl ₅ O ₂ PS	34,24	0,95	42,21	7,37	7,60
3	84,5	113	60,00	6,37	8,71	7,31	8,51	C ₂₀ H ₂₄ ClO ₂ P ₅	60,84	6,08	8,99	7,86	8,11
4	98	157	53,51	5,20	28,40	6,13	-	C ₂₂ H ₂₅ Cl ₄ O ₂ P	53,44	5,06	28,74	6,27	-
5	97,5	163	66,70	5,65	14,23	6,68	-	C ₂₇ H ₂₉ Cl ₂ O ₂ P	66,53	5,95	14,58	6,57	-
6	100	-	39,47	2,01	44,11	6,13	-	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₆ O ₂ P	40,08	2,29	44,46	6,47	-
7	80	143-145	71,30	7,43	7,11	6,00	-	C ₂₉ H ₄₀ ClO ₂ P	71,67	7,82	7,31	6,38	-
8	95,2	168-170	62,4	6,71	8,36	7,33	7,52	C ₂₂ H ₂₈ ClO ₂ P ₅	62,3	6,61	8,37	7,32	7,56
9	90,5	46	57,2	6,62	7,8	6,8	7,02	C ₃₀ H ₃₀ ClO ₂ P ₅	57,1	6,6	7,8	6,82	7,03

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

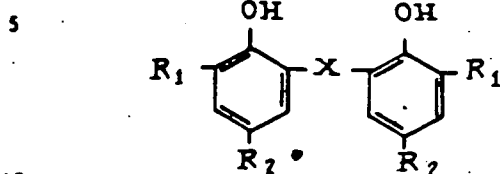
Способ получения циклических арил-хлорфосфитов общей формулы



где R_1 и R_2 - водород, алкил C_1-C_4 , галлоид, α -метилциклогексил или α -метилбензил;
 X - метилен, сера, 2-трихлорэтилиден или хлорбензиден;

путем взаимодействия производного бисфенола с треххлористым фосфором в среде органического растворителя, о т л и ч

чающий с тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве производного бисфенола используют соединение общей формулы



где R_1 и R_2 и X имеют вышеуказанные значения, и процесс проводят при мольном соотношении бисфенола и треххлористого фосфора, равном 1:1,05-1,3, и 80-175°C.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 250139, кл. С 07 F 9/15, 1967.

2. Патент США № 3297631, кл. 260-45. 95, опублик. 1967 (прототип).

Составитель М. Красновская

Редактор С. Лыжова Техред Н.Ковалева Корректор И. Муска

Заказ 8270/23

Тираж 495

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

Polyglot Language Service

Translations From & Into Any Language

393 7th Avenue, Suite 201

San Francisco, CA 94118, USA

Tel: (415) 387-0290

FAX: (415) 387-5528



UNION OF SOVIET

SOCIALIST REPUBLICS

USSR STATE COMMITTEE

FOR INVENTIONS AND

DISCOVERIES

(11) 787412

(51) International classification C 07 F 9/146

(53) UDC 547.26

118.07(088.8)

DESCRIPTION OF INVENTION FOR AUTHORSHIP CERTIFICATE

(61) Supplemental to Authorship Certificate: —

(22) Filed January 4, 1979

(21) 2707805/23-04

with Application No. — attached

(23) Priority: —

Published December 15, 1980 Bulletin No. 46

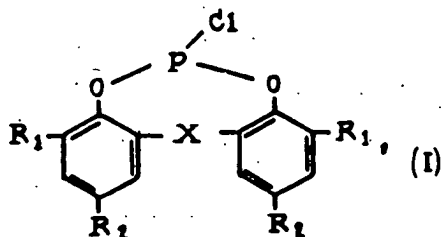
Date of publication of description: December 18, 1980

(72) Inventors: P. V. Vershinin, Yu. P. Vershinin, P. A. Kirpichnikov, N. A. Mukmeneva, V. Kh. Kadyrova, and V. V. Pozdnev

(71) Applicant:

(54) METHOD OF PRODUCING CYCLIC ARYL CHLOROPHOSPHITES

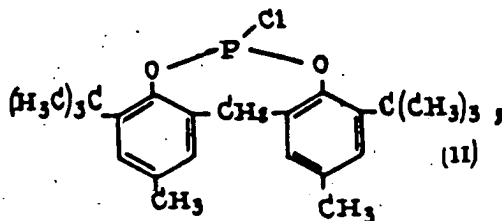
The invention relates to the chemistry of organophosphorus compounds, and specifically to a new method of producing cyclic aryl chlorophosphites having the general formula



where R_1 and R_2 are hydrogen, a C_1 – C_4 alkyl, a halide, α -methylcyclohexyl, or α -methylbenzyl, and X is methylene, sulfur, 2-trichloroethylidene, or chlorobenzylidene, which compounds can be used to synthesize the corresponding cyclic phosphites, which are effective stabilizers of polymeric materials.

A method is known for producing a cyclic aryl chlorophosphite with a five-member ring (pyrocatechin–chlorophosphite) by reacting pyrocatechin with phosphorus trichloride at 60–80° C in the presence of catalytic quantities of heterocyclic bases such as pyridine. The end product precipitates with a yield of 91–95% [1].

The method that is closest to the invention in technical essence and attainable results is a method of producing a cyclic aryl chlorophosphite having the formula

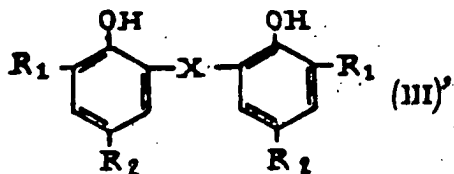


which includes the production of sodium bisphenolate by reacting a finely dispersed metallic-sodium powder with bisphenol-2,2'-methylenebis-(4-methyl-6-tert-butylphenol) in a toluene medium, and the reaction of sodium bisphenolate with phosphorus trichloride in a benzene medium for 60 hr, with the formation of an eight-member cyclic phosphoric acid chloride having the formula given in Ref. 2.

A shortcoming of the prior-art method is that it is labor intensive, since it is a two-step process and requires a long period of time to carry out the reaction.

The object of the invention is to simplify the process.

The stated object is attained by a method of producing cyclic aryl chlorophosphites of formula (I), in which a compound having the general formula



where R_1 , R_2 , and X have the meanings indicated above, is reacted with phosphorus trichloride with a molar ratio of reagents of 1:1.05 to 1:1.3 in a medium of organic solvent at 80–175° C.

The proposed method makes possible simplification of the process of producing cyclic aryl chlorophosphites through the use of the more accessible parent bisphenol derivative of formula (III) and through implementation of the process in a single step, and makes possible a reduction of the duration of the process to 3–5 hr.

Furthermore, the use of an above-stoichiometric ratio of phosphorus trichloride makes possible an increase in the end-product yield to 98–100%.

Chlorotoluene, chlorobenzene, dichlorobenzene, isopropylbenzene, or xylene in a quantity of 20–80% the weight of bisphenol, preferably 40–50%, is used as the organic solvent.

The temperature of the reaction mixture during synthesis is regulated so that it reaches 75–80° C in 45–60 min after the start of synthesis; then the temperature is increased at a rate of 15–30° C/hr to the solvent reflux temperature. The final temperature of the reaction mixture reaches 140–175° C, depending on the structure of the original 2,2'-bisphenol and the solvent. To take the process to completion, the reaction mixture is held at the temperature indicated above for at least 60 min.

To capture the phosphorus trichloride entrained by the waste-gas hydrogen chloride, a trap that has a temperature of at least –15° C is attached to the system.

The cyclic chlorophosphites that were synthesized are shown in the table.

The structure of the synthesized compounds was proven by infrared spectroscopy, elemental analysis, and molecular-weight determination, and through a number of chemical reactions.

The infrared spectra of cyclic acid chlorides do not contain the absorption bands in the region 3350–3640 cm^{-1} corresponding to the stretching vibrations of the OH groups of bisphenols. On the one hand, this attests to the participation of both hydroxyl groups in the phosphorylation reaction, and on the other it characterizes the product's purity: the absorption band in the region of 450 cm^{-1} that is characteristic of the P–Cl bond is present.

The values found from elemental analysis and molecular-weight determinations correspond to the calculated values (see table).

When cyclic acid chlorides were treated with certain reagents (alcohols, phenols), the corresponding cyclic esters were obtained, whose characteristics matched published data.

Compound for Exam- ples Nos.	Yield %	T _{melt} °C	Found (%)					Empirical formula	Calculated (%)				
			Found (%)						Calculated (%)				
			C	H	Cl	P	S		C	H	Cl	P	S
1	98,3	160	68,01	7,58	8,75	7,53	-	C ₂₃ H ₃₀ Cl ₂ O ₂ P	68,14	7,42	8,77	7,66	-
2	90	204	34,63	1,11	42,98	7,60	7,52	C ₁₂ H ₄ Cl ₅ O ₂ PS	34,24	0,95	42,21	7,37	7,60
3	84,5	113	60,00	6,37	8,71	7,31	8,51	C ₂₀ H ₂₄ Cl ₂ O ₂ P	60,84	6,08	8,99	7,86	8,11
4	98	157	53,51	5,20	28,40	6,13	-	C ₂₂ H ₂₅ Cl ₄ O ₂ P	53,44	5,06	28,74	6,27	-
5	97,5	163	66,70	5,65	14,23	6,68	-	C ₂₇ H ₂₉ Cl ₂ O ₂ P	66,53	5,95	14,58	6,57	-
6	100	-	39,47	2,01	44,11	6,13	-	C ₁₆ H ₄₁ Cl ₆ O ₂ P	40,08	2,29	44,46	6,47	-
7	80	143-145	71,30	7,43	7,11	6,00	-	C ₂₉ H ₄₀ Cl ₂ O ₂ P	71,67	7,82	7,31	6,38	-
8	95,2	168-170	62,4	6,71	8,36	7,33	7,52	C ₂₂ H ₂₈ Cl ₂ O ₂ PS	62,3	6,61	8,37	7,32	7,03
9	90,5	46	57,2	6,62	7,8	6,8	7,02	C ₃₀ H ₃₀ Cl ₂ O ₂ PS	57,1	6,6	7,8	6,82	7,03

Translator's note: read commas in the table as decimal points.

Example 1. Production of 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenyl)-chlorophosphite (compound 1).

Some 102.2 g (0.3 mol) of 2,2'-methylenebis-(4-methyl-6-tert-butylphenol) is placed in a reactor equipped with a reflux condenser connected to a trap which is cooled by a mixture of dry ice and acetone and with an acid-vapor absorption system, a mixer, a dropping funnel, and a thermometer, [and] 45 ml of a mixture of ortho- and para-chlorotoluenes and 45.4 g (0.33 mol) of phosphorus trichloride are poured in. During agitation, the temperature of the reaction mixture is raised to 80° C in 1 hr, and then to 175° C at a rate of 25–30° C/hr. [The reaction mixture] is held for 1 hr with a weak reflux. What is collected from the trap is 4.2 g of phosphorus trichloride, which is used in subsequent synthesis operations, and 79.6 g of 27.5% hydrochloric acid is extracted in the waste-gas absorption system. There is no phosphorus in the acid.

The reaction mass is cooled to 100° C while being blown with nitrogen, and 100–120 ml of heptane is added while the mass is being agitated. Crystallization sets in when a temperature of 26–30° C is reached. The crystals are filtered off, washed with 50 ml of heptane, and dried to constant weight; what is obtained is chlorophosphite with a yield of 103.2 g (85%, with a melting point of 160–162° C).

Found (%): C 68.01, H 7.58, Cl 8.75, P 7.53.

$C_{23}H_{30}ClO_2P$.

Calculated (%): C 68.14, H 7.42, Cl 8.77, P 7.66.

The mother liquor is steamed in a rotary evaporator to a bath temperature of 175° C/5 mm Hg; 18 g of fusion cake is obtained, with the following content (%): Cl 8.6, P 7.8. The melting point is 152° C; after recrystallization it is 160–161° C. The ultimate yield is 98.3%.

Example 2. Production of 2,2'-thiobis(4,6-dichlorophenyl)chlorophosphite (compound 2).

A suspension of 71.3 g (0.2 mol) of 2,2'-thiobis(4,6-dichlorophenol) and 28.8 g (0.21 mol) of phosphorus trichloride in 50 ml of para-dichlorobenzene is heated, held, and cooled under the conditions of Example 1. Then 80 ml of carbon tetrachloride is added, [the product] is cooled to 0°C, the precipitated crystals are filtered, washed with 50 ml of carbon tetrachloride, and dried to constant weight under the conditions of Example 1. What is obtained is 75.6 g (90%) of 2,2'-thiobis(4,6-dichlorophenyl) chlorophosphite — a white crystalline powder with a melting point of 204°C.

Found (%): C 34.63, H 1.11, Cl 42.99, P 7.60, S 7.52.

$C_{12}H_4Cl_5O_2PS$.

Calculated (%): C 34.24, H 0.95, Cl 42.21, P 7.37, S 7.60.

Example 3. Production of 2,2'-thiobis(4-tert-butylphenyl) chlorophosphite (compound 3).

Some 30 ml of chlorobenzene is poured into 66 g (0.2 mol) of 2,2'-thiobis(4-tert-butylphenol), [the product] is heated to 80°C, and 27.5 g (0.2 mol) of phosphorus trichloride is added dropwise over a 1-hr period. By the end of dropwise addition, the temperature of the reaction mixture is raised to 120°C. After 1 hr the temperature is raised to 140°C, and the reaction is carried to completion under these conditions in a 1-hr period. The solvent is driven off, and what is obtained is 66.8 g (84.5%) of a pale-straw-colored fusion cake which grinds down into a white powder with a melting point of 113°C.

Found (%): C 60.00, H 6.37, Cl 8.71, P 7.31, S 8.51.

$C_{20}H_{24}ClO_2PS$.

Calculated (%): C 60.84, H 6.08, Cl 8.99, P 7.86, S 8.11.

Example 4. Production of 2,2'-2-trichloroethylidenebis(4-tert-butylphenyl)-chlorophosphite (compound 4).

A suspension of 86 g (0.2 mol) of 2,2'-2-trichloroethylidenebis-(4-tert-butylphenol) and 28.88 g (0.21 mol) of phosphorus trichloride in 40 ml of isopropylbenzene is heated to 160° C as in Example 1, and held at this temperature for 1 hr; then the solvent is driven off. What is obtained, with a 98% yield, is a white crystalline powder with a melting point of 157° C.

Found (%): C 53.51, H 6.20, Cl 28.40, P 6.13.

$C_{22}H_{25}Cl_4O_2P$.

Calculated (%): C 53.44, H 5.06, Cl 28.74, P 6.27.

Example 5. Production of 2,2'-ortho-chlorobenzylidene-bis(4-tert-butylphenyl)-chlorophosphite (compound 5).

A suspension of 84.5 g (0.2 mol) of 2,2'-ortho-chlorobenzylidene-bis-(4-tert-butylphenol) and 28.88 g (0.21 mol) of phosphorus trichloride in 50 ml of isopropylbenzene is heated to 160° C as in Example 1 and is held at this temperature for 1 hr; what is obtained is 95 g (97.5%) of a white crystalline powder with a melting point of 163° C.

Found (%): C 66.70, H 5.65, Cl 14.23, P 6.68.

$C_{27}C_{29}Cl_2O_2P$.

Calculated (%): C 66.53, H 5.95, Cl 14.58, P 6.57.

Example 6. Production of 2,2'-2-trichloroethylidene-bis(4-methyl-6-chlorophenyl)-chlorophosphite (compound 6).

Some 41.46 g (0.1 mol) of 2-trichloroethylidenebis(4-methyl-6-chlorophenol) is placed in the flask of a rotary evaporator, and a solution of 16.5 g (0.13 mol) of phosphorus trichloride in 8 ml of a mixture of ortho- and para-chlorotoluenes is poured in.

The rotary evaporator, which is connected through the condenser to a collector and to a trap cooled with brine to -15°C , is connected to a water-jet pump (in a vacuum of 740–745 mm Hg). As the flask revolves, the suspension is heated for 45 min to 80°C , and then, over a 2-hr period, the bath temperature is increased to 170°C to complete the reaction. A vacuum of 4–5 mm Hg is produced in the system, and [the suspension] is held for 15 min at a bath temperature of 175°C . Five grams of solvent is extracted from the collector and the trap, and a light-yellow fusion cake weighing 48 g (100% yield) remains in the evaporator flask.

Found (%): C 39.47, H 2.01, Cl 44.1, P 6.13.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_6\text{O}_2\text{P}$.

Calculated (%): C 40.08, H 2.29, Cl 44.46, P 6.47.

Example 7. Production of 2,2'-methylenebis(4-methyl-6- α -methyl-cyclohexylphenyl) chlorophosphite (compound 7).

A mixture of 21 g (0.05 mol) of 2,2'-methylenebis (4-methyl-6- α -methyl-cyclohexylphenol) and 11 ml of isopropylbenzene is heated to 80°C and added dropwise to a suspension of 8.93 g (0.065 mol) of phosphorus trichloride. After dropwise addition, the temperature of the reaction mixture is raised 25– 30°C/hr , to 155°C , and held at this temperature for 2.5 hr. The solvent is driven off in a vacuum, then 13 ml of heptane is poured into the residue, and the precipitated crystals are filtered off and recrystallized from octane. What is obtained is 19.4 g (80%) of chlorophosphite with $T_{\text{melt}} = 143\text{--}145^{\circ}\text{C}$.

Found (%): C 71.30, H 7.43, Cl 7.11, P 6.00.

$\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{ClO}_2\text{P}$.

Calculated (%): C 71.67, H 7.82, Cl 7.31, P 6.38.

Example 8. Production of 2,2'-thiobis(4-methyl-6-tert-butylphenyl)-chlorophosphite.

A mixture of 89.6 g (0.25 mol) of 2,2'-thiobis(4-methyl-6-tert-butylphenyl), 36.1 g (0.263 mol) of phosphorus trichloride, and 40 ml of dry *o*-xylene is heated to 166°C under the conditions of Example 1, held for 1.5 hr, and cooled to 100°C under a nitrogen stream. Then 50 ml of heptane is poured in, [the product] is cooled to room temperature, and the precipitate is filtered off and washed with 50–70 ml of chilled heptane. What is obtained is 90 g (85%) of a white crystalline powder with $T_{\text{melt}} = 168\text{--}170^\circ\text{C}$. After the solvents are boiled off and crystallization from heptane is performed, 11 g of acid chloride additionally is precipitated from the mother liquor. The ultimate yield is 95.2%.

Found (%): C 62.4, H 6.71, Cl 8.36, P 7.33, S 7.52.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ClO}_2\text{PS}$.

Calculated (%): C 62.3, H 6.61, Cl 8.37, P 7.32, S 7.56.

Example 9. Production of 2,2'-thiobis(4-methyl-6- α -methylbenzylphenyl)-chlorophosphite.

A mixture of 45.26 g (0.1 mol) of 2,2'-thiobis(4-methyl-6- α -methylbenzylphenol) and 14.45 g (0.105 mol) of phosphorus trichloride in 25 ml of xylene is heated to 165°C under the conditions of Example 1 and held for 1.5 hr. Then one proceeds as indicated in Example 8. What is obtained is 47 g (90.5%) of acid chloride powder (with $T_{\text{melt}} = 46^\circ\text{C}$).

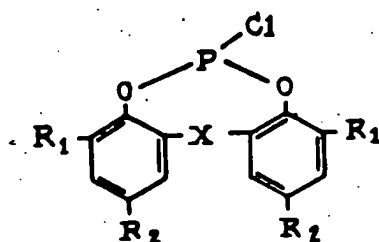
Found (%): C 57.2, H 6.62, Cl 7.8, P 6.80, S 7.02.

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{ClO}_2\text{PS}$.

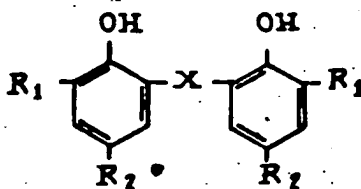
Calculated (%): C 57.1, H 6.6, Cl 7.8, P 6.82, S 7.03.

Claims

A method of producing cyclic aryl chlorophosphites having the general formula



where R_1 and R_2 are hydrogen, a C_1 - C_4 alkyl, a halide, α -methylcyclohexyl, or α -methylbenzyl, and X is methylene, sulfur, 2-trichloroethylidene, or chlorobenzylidene by reacting a bisphenol derivative with phosphorus trichloride in a medium of organic solvent, the method being distinctive in that in order to improve the process, a compound having the following general formula is used as the bisphenol derivative:



where R_1 , R_2 , and X have the meanings indicated above, and the process is carried out with a molar ratio of bisphenol to phosphorus trichloride of 1:1.05 to 1:1.3 at temperatures of 80-175°C.

Information Sources Taken Into Account in the Expert Examination

1. Soviet Authorship Certificate No. 250,139, classification C 07 F 9/15, 1967.
2. US Patent No. 3,297,631, classification 260-45.95, published 1967 (the prior art).